



TITLE:

パイ共役系の電子物性に関する理論的研究

AUTHOR(S):

佐藤, 徹

CITATION:

佐藤, 徹. パイ共役系の電子物性に関する理論的研究. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2014, 2013: 86-87

ISSUE DATE:

2014-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/186376>

RIGHT:

パイ共役系の電子物性に関する理論的研究
Theoretical Study on Electronic Properties of pi-Conjugated Systems

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 佐藤 徹

1 背景と目的

アントラセン (**A**) の蛍光量子収率は 33% であり、塩素二置換体である 9,10-二塩化アントラセン (**DCA**) では 55% に向上する [1]。 **DCA** の蛍光量子収率が向上することが解明できれば、その知見をもとにして、高い量子収率を有する分子の設計指針が得られると期待できる。 蛍光量子収率を向上するためには無輻射過程を抑制し、蛍光過程を向上させればよい。

無輻射過程である内部転換 (IC) や振動緩和 (VR) は振電相互作用により引き起こされるため、振電相互作用定数 (VCC) が小さいことが望ましい。 振電相互作用密度 (VCD)[2] の概念を用いると、振電相互作用を電子構造と振動構造の関係から解析でき、振電相互作用を制御することができる。 [3, 4] 本研究では VCD の概念を用いてアントラセンにおける塩素置換の効果を明らかにする。

2 検討内容

基底状態 S_0 で **A**, **DCA** を構造最適化し、振動解析を行った。 得られた構造から S_1 の force 計算を行い、FC 状態における VCC $V_{1,\alpha}$ を求め、さらに VCD 解析を行った。 S_0 は B3LYP/cc-pVTZ、 S_1 は TD-B3LYP/cc-pVTZ で計算を行った。 使用したプログラムパッケージは Gaussian 09 である。

3 結果と考察

A, **DCA** とともに S_1 - S_0 間で電気双極子遷移が許容であることが分かった。 塩素置換により振動子強度が 0.0524 から 0.0904 へほぼ倍増しているが、これは TDM が増大しているためである。 **A**, **DCA** の S_1 の FC 状態における最大相互作用モードの VCC に差はなかった。 VCC が二番目に大きいモード α では塩素置換により VCC が 5.0×10^{-4} a.u. から 3.6×10^{-4} a.u. へと低下し、それに伴い再配列エネルギーも 0.233eV から 0.221eV と低減していることが分かった。 **DCA** の FC S_1 状態における対角 VCD 解析をそれぞれ図 1 に示す。 モード α は C-C 伸縮モードである。 ポテンシャル導関数 v_α は図 1a のようになり、C-C 伸縮が大きい炭素原子で v_α が大きいことが分かる。 **A** も同様の v_α であった。 S_1 と S_0 の間の差電子密度 $\Delta\rho_1$ は図 1b のようになり、アントラセン両端の炭素における $\Delta\rho_1$ が大きい。 塩素置換によりアントラセン両端の $\Delta\rho_1$ が低減していることが分かった。 v_α と $\Delta\rho_1$ の重なりにより図 1c のような振電相互作用密度 $\eta_{1,\alpha}$ が得られる。 アントラセン両端の炭素における v_α と $\Delta\rho_1$ の重なりが大きく、 $\eta_{1,\alpha}$ が大きいことから、振電相互作用は両端の炭素の領域で生じてい

ることが分かった。塩素置換によりアントラセン両端の $\Delta\rho_1$ の低減に伴って $\eta_{1,\alpha}$ が小さくなる。そのため塩素置換により VCC が小さくなることが分かった。アントラセン両端の $\Delta\rho_1$ を低減すれば VCC が小さくなり、VR における再配列エネルギーが抑制されることが考えられる。

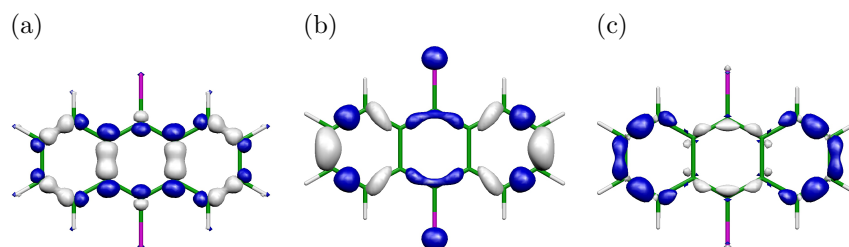


図 1: 二塩化アントラセンのフランクコンドン S_1 状態における対角振電相互作用密度解析: (a) ポテンシャル導関数 v_α ; (b) 差電子密度 $\Delta\rho_1$; (c) 振電相互作用密度 $\eta_{1,\alpha}$ 。

参考文献

- [1] S. Ateş and A. Yildiz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **79**, 2853-2861 (1983).
- [2] T. Sato, K. Tokunaga, and K. Tanaka, *J. Phys. Chem. A* **112**, 758-767 (2008).
- [3] K. Shizu, T. Sato, K. Tanaka, and H. Kaji, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 142111 (2010).
- [4] K. Shizu, T. Sato, K. Tanaka, and H. Kaji, *J. Mater. Chem.* **21**, 6375-6382 (2011).

発表論文

- 1) M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, and H. Kaji, *Chem. Phys.* **430**, 47-55 (2014). 2) T. Sato, E. Lijnen, and A. Ceulemans, *J. Chem. Theo. Comput.* **10**, 613-622 (2014). 3) N. Uchida, T. Sato, J. Kuwabara, Y. Nishimura, and T. Kanbara, *Chem. Lett.*, in press. 4) N. Iwahara, T. Sato, K. Tanaka, and H. Kaji, *Chem. Phys. Lett.* **590**, 169-174 (2013). 5) K. Shizu, T. Sato, and K. Tanaka, *J. Comput. Chem. Jpn.* **12**, 215-221 (2013). 6) N. Haruta, T. Sato, K. Tanaka, and M. Baron, *Tetrahedron Lett.* **54**, 5920-5923 (2013). 7) N. Iwahara, T. Sato, K. Tanaka, and T. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **584**, 63-66 (2013). 8) M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, and H. Kaji, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14006-4016 (2013).